

## Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

**Publication number:** DE19835194

**Publication date:** 2000-02-17

**Inventor:** BLUM RAINER (DE); HINTZE-BRUENING HORST (DE); LASMANN WALTER (DE); STEGEMANN KLAUS DIETER (DE)

**Applicant:** BASF COATINGS AG (DE)

**Classification:**




**- international:** C08J7/04; B05D7/00; B32B27/14; B32B27/18; C09D5/00; C09D5/03; C09D5/46; C09D201/00; C09J7/00; C09J201/00; B05D3/02; B05D3/06; C08J7/00; B05D7/00; B32B27/14; B32B27/18; C09D5/00; C09D5/03; C09D5/46; C09D201/00; C09J7/00; C09J201/00; B05D3/02; B05D3/06; (IPC1-7): C09D133/04; C09D163/10; C09D167/06; C09D175/16; C08J5/18; B62D29/04; C09D5/03; C09D5/46

**- European:** B05D7/00N2E

**Application number:** DE19981035194 19980804

**Priority number(s):** DE19981035194 19980804

**Also published as:**

 WO0008094 (A1)  
 EP1121387 (A1)  
 EP1121387 (A0)

**Report a data error here**

### Abstract of DE19835194

The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a radiation-hardenable powder lacquer or on a radiation-hardenable powder lacquer dispersion.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

~~THIS PAGE BLANK (USPTO)~~ THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

[Claims of DE19835194](#)
[Print](#)
[Copy](#)
[Contact Us](#)
[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Foil comprehensively at least one carrier layer and at least a film of varnish, by, the fact applied on it, characterized that at least a radiate-hardenable layer on basis of a powder coating or a powder coating dispersion is present.
2. Foil according to requirement 1, by the fact characterized that the powder coating and/or. the polymer of the powder coating or the powder coating dispersion a melting point from 50 to 150 DEG C, preferably 70 to 120 DEG C, exhibit.
3. Foil after one of the requirements 1 or 2, by the fact characterized that the powder coating or the powder coating dispersion in form of a sintered, part-interlaced and/or dried layer is present.
4. Foil after one of the requirements 1 to 4, by the fact characterized that the powder coating or the powder coating dispersion is hardenable by means of ultraviolet radiation, infrared radiation or electron beams.
5. Foil after one of the requirements 1 to 4, by the fact characterized that it exhibits at least one layer on the basis of a liquid lacquer.
6. Foil after one of the requirements 1 to 5, by the fact characterized that the carrier layer which can be coated with the lacquers is a plastic, preferably a thermoplastic ductile plastic, or a cantilever Lackfilm.
7. Foil after one of the requirements 1 to 6, by the fact characterized that it exhibits at least one layer from a filler composition.
8. Foil after one of the requirements 1 to 7, by the fact characterized that on the layer on basis of a powder coating or a powder coating dispersion a removable foil is applied.
9. Foil after one of the requirements 1 to 8, by the fact characterized that
  1. the carrier layer a thickness of 10 to 1000  $\mu\text{m}$ , preferably 10 to 500  $\mu\text{m}$  exhibits
  2. the layer on basis of a liquid lacquer a thickness 15 to 200  $\mu\text{m}$ , preferably 50 to 100  $\mu\text{m}$  exhibits and
  3. the layer on basis of a powder coating or a powder coating dispersion a thickness from 30 to 200  $\mu\text{m}$ , preferably 50 to 100  $\mu\text{m}$  exhibits.
10. Procedure for the production of the coated foil after one of the requirements 1 to 9, thereby is angesintert marked that on the carrier layer or on the layer on basis of a liquid lacquer a powder coating or a powder coating dispersion one applies, the powder coating or the powder coating dispersion is dried and if necessary. a removable foil is applied.
11. Shaped parts, by the fact characterized that they are coated with a foil after one of the requirements 1 to 9.
12. Procedure for the coating of shaped parts, by the fact characterized that a foil is laid on in accordance with one of the requirements 1 to 9 and afterwards the layer on basis of the powder coating or the powder coating dispersion is interlaced, whereby cross-linking preferably takes place via heat supply or radiation.
13. Use of the foil after one of the requirements 1 to 9 for the coating of shaped parts, preferably vehicle bodies and household appliances.

▲ top

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

Description of DE19835194

Print

Copy

Contact Us

Close

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The available invention concerns a foil with at least one carrier layer and at least one film of varnish.

The use from foils to the coating of automobile outer parts is in particular by progress in the thermal deformation and in the technology ?in Mold of the Decoration? from Kunsstoffformteilen from increasing interest. (E. Bürkle in Kunsstoffe 87 (1997), 320-328; Decay plastics international volume 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler and J. Castington into plastics 87 (1997), 1262-1270).

State of the art are multilevel foils, their clear layer from thermoplastic polymers, z. B. Polyvinylidene fluoride (PVdF) exists. Such foils are for example available as ?in-Mold Surfacing film? from 3M/REXAM commercially. In WHERE 94/09983 and EP 361823/AVERY because ISO Corp.) multilevel foils are described, their clear layers from PVdF/Polyacrylat mixtures exist and dye films on basis PVdF or polyvinyl chloride pigmented of them over a session layer and/or. are directly on it appliziert. Over a glue layer these groups are appliziert on the too folierende shaped part, after an optional carrier layer was removed before. The high halogen content of approx. is unfavorable with these foils. 60 Gew. - % (ecology and price) as well as the insufficient performance characteristics that much yield clear layers. Besides the PVdF based layers are appliziert for lack of sufficient extrusion freedom of movement preferentially from organic solution, which to a vorgebenen coating sequence of 1. Clear layer, 2. Base layer forces, in order to avoid Anlösungserscheinungen in some first applizierten lower effekthegegebenden layer and thus colour and changes of effect. Admit are further clear layers from thermoplastic polymethyl metacrylate (PMMA), which will keep preferential by Coextrusion with the carrier layer and/or base layer (A. Grefenstein into plastics 87 (1997), 1332-1343). These are inclined however due to the high glass transition temperature to the brittleness and/or. need close processing windows for the Verformen and handling of the foils. Besides some performance characteristics of such layers do not correspond to the demands, which are made against high-quality clear layers.

In the EP 251,546 a procedure for coating automobile parts with a painted foil is described. The foil contains before a thermally hardened, colored lacquer. In the EP 361,351 this procedure with radiate-hardenable lacquers is converted, in order not to distort the thermoplastic transparencies by high temperatures.

To combine the technical problem consists of it, the foil characteristics in the starting situation (on the role - not, not-sticky, non-aligned) with the necessary thermal ductility of the foil during the processing (stretches with more than 100%) as well as the desired performance characteristics foil ores of the article (in particular the mechanical firmness and chemical resistance). In the patent literature beginnings are described for solution, with which foils are manufactured and processed, which exhibit a latent hardenability in usually a layer, and after the application to the hardening by precipitation are brought to the foil.

In WHERE 96/10059 two-layered, latently thermalhardenable foils fluid in the melt are described, which are used for the sealing of metallic joints in the automotive manufacture. When warming up the lower layer expands, the upper dissolves and encloses after hardening the lower layer.

▲ top The writing DE 196 33 959 describes a procedure for the radiation-induced hardening of a protective layer, which was behind-squirted before as outside layer of a preformed, multilevel Zierfolie in the injection mold with a thermoplastic plastic. The resin composition of the protective layer in the unhardened condition consists of acryl copolymers a main chain with a glass transition temperature of 40 to 120 DEG C and a middle molecular weight (Mw) of preferably 45000 to 80000 as well as at least (meth) a acryl-functional side chain, which are provided with (Meth) acryloylgruppen and a photo initiator with an at least trifunctional Vernetzer. By the high glass transition point and comparatively small functionality (Meth) the polymer in the protective layer are insufficient the received films acryloylgruppen on after the irradiation according to invention of the applizierten Zierfolie in the performance characteristics for the high demands, which are made against automobile outer parts. Besides an application can come only from organic solution due to the high molecular weights of the main polymer. Besides high expectations with the einschichtigen solutions, suggested existing in the automotive manufacture, in the writing cannot be fulfilled.

In the writings DE 196 54 918 as well as DE 196 28 966 c1 one suggests part-hardening a Lackfilm on the foil group then with a glass transition temperature of smaller 40 DEG C, esp. smaller 30 DEG C tack-free to process (D. h. to be rolled up) is and at temperatures slightly above the point of glass be thermaldeformed can. Then foil ores the finished unit with the o. g. Layer is then final-hardened with electromagnetic radiation, in order to guarantee the performance characteristics. When materials for in such a way applizierte and finished external layer (= clear layer) become Phosphazene, stress Polyacrylate and PU as polymere ?bonding agent? suggested and.

As disadvantage of the described solution it can be called that the non and/or. part-hardened film a closed layer to represent is, their glass transition temperature for the simultaneous guarantee of the block firmness (non-adhesiveness) and the deep-drawing property (ductility) in a certain, very low temperature range to lie is. Thus the solution represents a classical compromise, in order to become fair physical requirements moving in opposite directions (non-adhesiveness and elasticity). The degrees of freedom for the selection of suitable materials are therefore very small.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Thus need according to multilevel foils for the lamination by automobile outer parts, those as solvent-free and without employment of halogenierter, thermoplastic polymers can as block-firm and not flowing windable raw commodity exists to be manufactured to be provided with stock be able during the processing to fresh products punched as possible and during or after the Applizieren on the workpiece - either vacuum-supported Aufkaschieren or by Hinterspritzen with thermoplastic plastics in a form - films run too smoothly is interlacable and their optical appearance (colour and effect pallet of the well-known vehicle lacquers) as well as their performance characteristics the present requirements of the automobile industry to lacquer systems to equal.

It is thus task of the available invention to make a foil group available comprehensively a carrier layer and at least a film of varnish applied on it which no more does not exhibit the shown problems.

This task is solved by the fact that at least one film of varnish on basis of a radiate-hardenable powder coating or a radiate-hardenable powder coating dispersion is present.

According to invention the layer on basis of the powder coating or the powder coating dispersion can be laid on directly on the carrier layer. Preferably a layer on basis of a liquid lacquer is applied, on which the powder coating or the powder coating dispersion is laminated. Additionally a filler layer as well as a removable lidding foil can be present. According to invention a foil group with a carrier layer results accordingly, if necessary. a filler layer, if necessary. a liquid film of varnish, a layer on basis of a radiate-hardenable powder coating or a radiate-hardenable powder coating dispersion and if necessary. a transparent plastic foil.

For example the also following variants can be possible:

1. if necessary. Adhesive layer, transparency layer, if necessary. Filler (primer), pigmented liquid film of varnish, powder clear film of varnish, if necessary. removable foil.
2. Removable foil, powder clear film of varnish, pigmented liquid film of varnish, if necessary. Filler (primer) and/or adhesive, if necessary. removable foil.

As material for the layer on basis of a powder coating all are suitable from lacquer chemistry in principle admitted UV powder coating bonding agents. The selection depends on the user-specific requirements, z. B. the weather and UV stability, self-color etc. The requirements are invention substantial to the fusion behavior of the radiating hardenable particles and to the ability for chemical, to a large extent emission-free cross-linking in the melt. Preferred powder coatings and aqueous suspensions are produced and processed by UVhardenable polymer powders in well-known procedures.

Preferably powder coatings according to invention are possible, which are hardenable by means of ultraviolet radiation, infrared radiation or electron beams. In particular the UV-RADIATION is preferential. As UVhardenable powder coatings to the state of the art admitted bonding agents are applicable. For this z count. B.:

- Insatiated ones of polymers of most diverse polymer types with 0,5-3,5 double bonds on molar weight 1000, which will receive by polymere-similar conversion from polymers with insatiated materials (DE 24 36 186).
- Polymethacrylate with low molecular weight (500-2500) and close distribution, which are funktionalisiert by anionische polymerization received and by polymere-similar conversion with double bonds (US 4.064.161).
- Blends from firm Epoxyacrylaten by conversion from Diepoxiharzen with acrylic acid and part-crystalline firm polyester acrylates carboxyl-scheduled polyester by conversion with Glycidylacrylaten (US 4,129,488)
- Insatiated PU acrylates with Schmelzbereich of 50-180 DEG C (EP 410,242).
- Blends with insatiated PU acrylates with insatiated crystalline polyesters for the improvement of the block firmness (EP 585,742)
- Blends from insatiated polyesters or Polyacrylaten with PU Vinylether (EP 636,669).
- Functional Polyacrylate from olefinisch insatiated monomers by conversion funktionally complementary Polyacrylate (EP 650,978).
- Execution form to EP 650,978, whereby basis polymers in a high temperature polymerization are manufactured (EP 650,985).
- Double bond-free Polyacrylate is interlaced over a stroke bearing on photochemically lively, copolymers photo initiators of the Norrish type II (DE 44 13 436).
- Double bond-free Polyacrylate with Dihydrodicyclopentadienolacrylat is interlaced over a stroke bearing on photochemically lively, copolymers photo initiators of the Norrish type II (DE 196 00 147).

The powder coating can contain or several of the materials mentioned. Its production can take place according to the methods specified there, without the selection according to invention of powder coatings is limited to materials of these writings. The material particles according to invention used of the powder coatings have preferably a melting point from 50 to 150 DEG C, preferably 70 to 120 DEG C.

For release the powder coatings can contain the well-known UV initiators and Coinitiatoren (Norrish i and Norrish ii-types) of the jet hardening reaction. The photo initiators needed for UV cross-linking are contained usually in the powder coatings and usually selected from after the conditions the technology admitted to materials. In addition, polymers can be self-branched without foreign initiators under UV light; Examples of such UV of hardenable polymers become z. B. called in US 5.558.911 or DE 196 00 147 A 1 or DE 197 01 124. Without added photo initiators polymers are UVhardenable according to DE 44 13 436. Too particularly well interlaced films lead the mixtures of insatiated polymers and polymers according to DE 44 13 436 with particularly high portion of photochemically energizable, copolymers photo initiators of the Norrish type II., that function thereby as polymere photo initiators.

The powder coatings can consist of uniform bonding agents or of Blends of different bonding agents, whereby not all components must be UV interlacing bar. It can be also favorable to use UVhardenable bonding agents in combination with thermally hardenable bonding agents it comes itself to the training penetrating networks with particularly favorable

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



coating properties.

Additionally according to invention used the powder coatings can contain Vernetzer accordingly, so that the photochemical hardening can be supplemented still by a thermal cross-linking.

As Vernetzer carbonic acids, in particular satisfied, are suitable geradkettige, aliphatic dicarbonic acids with 3 to 20 C-atoms in the molecule. Preferred Dodecan-1,12-dicarbonsäure is completely particularly used. For the modification of the characteristics of the finished powder clear lacquers can if necessary. still different groups of carboxyls containing Vernetzer to be used. As examples for this are mentioned satisfied branched or insatiated geradkettige and Polycarbonsäuren as well as polymers with groups of carboxyls.

Furthermore also powder clear lacquers are suitable, which contain a epoxifunktionellen Vernetzer and a acid-functional bonding agent.

A further example are trichloroethylene (Alkoxy-carbonylamino) Triazine in accordance with the US-PS 4.939.213, the US-PS 5.084.541 and the EP 0,624,577.

Here it acts over trichloroethylene (Alkoxy-carbonylamino) Triazine of the formula

EMI8.1

whereby R = methyl, Butyl, Ethylhexyl groups mean. Likewise derivatives of the connections mentioned can be used.

Methyl, Butyl Mischester are preferential. These have the preference/advantage of the better solubility opposite pure Methylestern, in polymer melts and Butyl Ethylhexyl Mischester. Preferentially is also according to invention the pure Butylester.

Trichloroethylene (Alkoxy-carbonylamino) the Triazine and their derivatives can be used also according to invention in the mixture with conventional cross linkage materials (component C). Here come in particular from trichloroethylene (Alkoxy-carbonylamino) Triazinen the different blocked Polyisocyanate into consideration.

Likewise Aminoplastharze are z. B. Melamin resins, applicable. Such resins are good the specialist well-known and of many companies as sales products are offered. Aminoplastharze are condensation products of aldehydes, in particular formaldehyde and for example urea, Melamin, Guanamin and Benzoguanamin. The Aminoplastharze contains alcohol, preferably of Methylolgruppen, which are etherified with alcohols usually partly or completely.

In all other respects can do also all different, suitable, after the state of the art admitted cross linkage materials to be possible. With the selection it is to be made certain however that no considerable condensation products may develop during the thermal subsequent steps, if these cannot escape (z. B. in the injection mold or under a protective plastic film).

When acid-functional bonding agent are for example sour Polyacrylatharze suitably, which is producible by Copolymerisation of at least a ethylenisch insatiated monomer, which contains at least one group of acids in the molecule, with at least a further ethylenisch insatiated monomer, which does not contain a group of acids in the molecule.

The epoxidgruppenhaltige bonding agent and/or. the carboxylgruppenhaltige Vernetzer and the carboxyl and/or. the bonding agent in such a quantity it is usually used that per equivalent epoxy groups 0.5 to 1.5, preferably 0.75 to 1.25 equivalents groups of carboxyls to be present. The quantity of available groups of carboxyls can be determined by titration with an alcoholic KOH solution.

According to invention the bonding agent can contain vinylaromatische connections, in particular styrene. In order to limit the danger of the cracking, the content does not lie preferably however over 35 Gew. - %. Is preferred 10 to 25 Gew. - %.

The firm powder coatings can if necessary. one or more suitable catalysts for the hardening by precipitation contain. Suitable catalysts are Phosphoniumsalze of organic or inorganic acids, quaternäre ammonium compounds of amines, Imidazol and Imidazolderivate. The catalysts become generally in portions of 0,001 Gew. - % to approximately 2 Gew. - %, related to the total weight of the epoxy resin and the cross linkage material, assigned.

Examples of suitable Phosphonium catalysts are Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium acetate acetic acid complex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid and Tetrabutylphosphonium acetate Essigsäurekomplex. These as well as further suitable Phosphonium catalysts are z. B. described in US-PS 3.477.990 and US-PS 3,341,580.

Suitable Imidazol catalysts are for example 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl 2-methylimidazol, 2-Methylimidazol and 2-Butylimidazol. These as well as further Imidazol catalysts are z. B. described in the Belgian patent No. 756,693.

In addition the firm powder coatings can if necessary. still contain aids and for radiate-hardenable lacquers typical additives. Examples for this are process means, Antioxidantien, UV stabilizers, UV absorbers, radical inhibitors, Rieselhilfen and degassing means, as for example Benzoin.

According to invention used the powder coatings are used preferentially as clear lacquer and forming after the transmission on the substrates the surface of the lacquer finish which can be painted. In addition, they can contain colored pigmented bonding agents; must be respected with hardening with UV light with the choice of the pigments and the photo initiators a tuning regarding transparency of the pigments, absorption of the Fotoinitiatoren and Spektrum of the sources of stealing, these connections are well-known the lacquer specialist.

The production of the firm UV powder coatings effected according to well-known methods (see. z. B. Product information of the company BASF of lacquers + colors AG, ?powder coatings?, 1990) by homogenizing and dispersing, for example by means of an extrusion, snail kneading machine and. A. After production of the powder coatings these become through meals and if necessary. by sighting and sieving for dispersion prepares.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The middle nuclear size of the contained powder coating is appropriate 200 and 1  $\mu\text{m}$ , preferably 3 and 50  $\mu\text{m}$ , in particular less than 20  $\mu\text{m}$ . between. Is most preferential 3 to 10  $\mu\text{m}$ .

The UV powder coatings can be present also as aqueous dispersion. Preferably this contains a component A in form of the firm UV powder coating and an aqueous component B. Particularly to be preferred aqueous powder coating dispersions assigned, containing a firm, powdered component A and an aqueous component B, whereby component A is a powder clear lacquer containing the radiate-hardenable bonding agents described above, if necessary. Cross linkage material and if necessary. Catalysts, auxiliary materials, powder coating-typical additives, like degassing means, process means, UV absorber, radical inhibitor, Antioxidantien.

For the production of the dispersion a dispersion of the component A takes place in an aqueous component B. The continuous phase is preferably water. If necessary. component B contains further components, by which the invention-in accordance with-eaten powder coatings dispersed and which dispersion is stabilized. The necessary application technology characteristics can be manufactured by further auxiliary materials. Accordingly can in component B if necessary. Catalysts, auxiliary materials, Entschäumungsmittel, photo initiators, dispersing agent, wetting agent, preferably carboxyfunktionelle dispersing agents, anti-oxidation, UV absorber, radical inhibitor, solvent, process means, Bioxide and water support means available its.

Furthermore in component B can be contained ionische and/or nichtionische monomers and/or polymere Tenside and Schutzkolloide. The selection takes place thereby with consideration of the lacquer-technical requirements to the hardened films. When favorably has itself the use of polymere materials proven, which are chemically similar to the components A and can during the UV hardening with the bonding agents contained in the components A covernetzen. (Materials of this kind are z. B. Connections on basis of Polyacrylaten). Preferably it concerns Polyacrylateschutzkolloide out (Meth) - acrylates by Copolymerisation with (Meth) - acrylic acid to be received and with those is converted a part of the groups of carboxyls with Glycidyl (meth) acrylate and a further part with Stickstoffbasen was neutralized.

Also double bond-free bonding agents are particularly suitable according to z. B. DE 44 13 436 and/or DE 196 00 147 with portions of (Meth) - acrylic acid were polymerized and or partially with Stickstoffbasen were then whole neutralized. Also the use of bonding agent-similar Dispergatoren the basic groups exhibit and with acids (part) - were neutralized is preferential according to invention. A preference/advantage of the available invention consists of being able to select both kationische and anionische stabilization freely and z. B. to be able to select the most economical or principle which can be accomplished chemically more easily, without on the chemistry of the cross-linking reaction consideration must be taken. Like that are z. B. the bonding agents after DE 44 13 436 and DE 196 00 147 against most chemical reactions inertly and are interlaced only by irradiation high-energy.

For the dispersion according to invention on basis of PU PU protection colloids are suitable, which are received to acrylates and/or Hydroxyvinylethern from isocyanates, Polyolen, hydroxy acids and hydraulic XY (meth) and neutralized with Stickstoffbasen (part) -. The Schutzkolloide mentioned have a good dispersing and frequently also desired thickening effect and during the UV hardening with the merged Pulverteilchen are covernetzt, from which unusually weather-resistant lacquer finishes result.

In addition, commercially accessible materials are applicable, like anionische and kationische soaps, nichtionische Tenside z. B. from basis of Polyoxyethylen/propylene block polymers or Polyoxyethylenfettsäure esters. Suitably are also Polyvinylpyrrolidon and Polyvivylalkohol Schutzkolloide, which work well stabilizing and thickening. The selection, if necessary. also combination of different materials is an optimization task, those the specialist admits is and effected in individual cases according to the requirements to the dispersion, z. B. which concerns pump ability, flow behavior, viscosity or storage conditions or the requirements to the hardened lacquer, z. B. concerning weathering, overpaintableness, gloss and intermediate adhesion.

The bonding agents can be pigmented or unpigmentiert and/or. without or provided with coloring materials its. Preferentially however unpigmentierte bonding agents are for the production of powder clear lacquers.

As a the further substantial component the aqueous component B contains at least not ionischen thick an A of the powder coating dispersion). Preferred not ionische associative-thick A are used). That applies in particular, if pH values of 4-7 are to be kept.

Structure characteristics of such associative-thick A) are:

- a) a hydrophilic stand, a sufficient water solubility guarantees and
- b) hydrophobe groups, which are capable of an associative reciprocal effect in the aqueous medium.

As hydrophobe groups for example langkettige alkyl residues become, like z. B. Dodecyl, Hexadecyl or Octadecyl remainders, or alkene aryl residues, like z. B. Octylphenyl or Nonylphenyl remainders assigned.

As hydrophilic stands preferably Polyacrylate, Celluloseether or particularly prefers PU begun, which contain the hydrophoben groups as polymer components.

Completely particularly preferentially PU, which contain Polyetherketten as components, are preferably from polyethylene oxide as hydrophilic stands.

With the synthesis of such Polyetherpolyurethane the and or serve Polyisocyanate, prefer aliphatic Diisocyanate, particularly preferentially if necessary. alkyl-substituted 1,6-Hexamethylendiisocyanat, for the linkage of the hydroxyl group-scheduled Polyetherbausteine lower into one another and for the linkage of the Polyetherbausteine with the hydrophoben final's group components, which can be for example monofunctional alcohols and/or amines with the langkettigen alkyl residues or Aralkylresten specified already.

Among preferentially the dispersion aids applicable in component B rank and. A. PU.

These can preferably out

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1. at least an organic component with at least two reactive hydrogen atoms,
2. a monofunctional Ether and
3. a polyisocyanate exist.

The organic component of the PU composition covers a polyester polyole, a low-molecular Diol and/or Triol or mixtures of it. If necessary, a trifunctional hydroxyl groups containing monomer can be used.

In second preferred execution form covers the PU

1. at least an organic component with at least two reactive hydrogen atoms,
2. a not ionischen stabilizer one manufactures by reaction

- a) a monofunctional Polyethers with polyisocyanate a containing component for the production of an isocyanate intermediate product and
- b) a component with at least an active amine and at least two active hydroxyl groups and

3. at least polyisocyanate a containing component.

The organic component preferably covers Polyetherpolyesterpolyol, a low-molecular Diol and/or Triol or mixtures of it.

The polyester component can be manufactured by reaction at least dicarbonic acid and at least one alcohol component, whereby the alcohol contains at least two hydroxyl groups. The carbonic acid component contains two or more groups of carboxyls.

Additionally to the carbonic acids the polyester resin can also contain or more low-molecular Diole or Triole. Applicable each polyole is fundamental.

The assigned polyester resins or mixtures of the polyester resins contain preferably finalconstant hydroxyl groups. This effectuation by additive of a surplus of Polyolen.

For the synthesis of the polyesters both mono carbonic acids and mono alcohols can be used. Preferably the mono carbonic acids and/or mono alcohols are however in a very small weight quantity contained in the polyester resin.

The preferably used Polyesterdiolkomponenten covers between 20 and 80 Gew. - % of the PU resin. Preferably the quantities lie between 50 and 70 Gew. - %. To be completely particularly preferred 55 to 65 Gew. - %.

For the production of the PU Polyesterpolyole with a molecular weight are inserted between 500 and 5000. Molecular weights between 1000 and 3500 are preferred.

Additionally to the Polyesterdiolen the PU resins can contain further organic components with at least two reactive hydrogen atoms. Here it preferably concerns Diole and Triole, Thiole and/or amines or mixtures of these materials. The components, which are used for the synthesis of the polyester component, can be used also as separate components here. D. h., as additional organic component in the PU come also the or tri alcohols, like z. B. Neopentylglykol or 1,6-Hexandiol in consideration.

The molecular weight of the assigned Diole and/or Triole in the PU resin lies between 0 and 20 Gew. - %. Are preferred 1 to 6 Gew. - %.

Furthermore the PU resin contains Polyisocyanate, in particular Diisocyanate. The Isocyanate lies between 5 and 40 Gew. - % related to the PU mass. Particularly to be preferred 10 to 30 Gew. - % and completely particularly 10 to 20 Gew. - %. For the production of the PU a monofunctional Polyether is finally used.

In a second variant a not ionischer stabilizer is manufactured, in which a monofunctional Polyether is preferably brought with a Diisocyanat to the reaction. The developed reaction product is then converted with a component, which contains at least an active group of amines and at least two active hydroxyl groups.

In a special execution form the PU covers reaction product out:

1. A polyester polyole, which a reaction product of a carbonic acid with at least two groups of carboxyls and a component with at least two hydroxyl groups,
2. at least a low-molecular component with at least two hydroxyl groups,
3. at least a polyisocyanathaltigen component,
4. a not ionischen stabilizer, manufactured by reaction of a monofunctional Ethers with a polyisocyanate and a following conversion of the received reaction product with a component, which contains at least an active amine and of at least two active hydroxyl groups.

In a fourth variant the PU covers a reaction product out

1. a polyester polyole,
2. at least a low-molecular Diol or Triol,
3. a polyisocyanate,
4. tri hydroxy groups a containing monomer,
5. monofunctional hydroxy groups a containing Polyether.

The polyesters synthesized with carboxyl acid components and a surplus of Polyolen, described above. The surplus of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Polyolen is selected in such a way that preferably final constant hydroxyl groups develop. The Polyole has preferably a hydroxyl functionality of at least two.

The polyester resin consists preferably of one or more Polyolen, preferably of a Diol. Preferably assigned Diol is alkyl glycols, like ethyl glycol, propylene glycol, Butylenglykol and Neopentylglykol, 1,6 - Hexandiol or other glycols, like bisphenol A, Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes bisphenol and similar connections.

The low-molecular preferably according to invention used Diol is well-known from the state of the art. For this aliphatic Diol counts, preferably Alkylpolyole with 2 to 18 carbon atoms. Examples for this are 1,4-Butandiol, cyclo-aliphatic Diol, like 1,2-Cyclohexandiol and Cyclohexandimethanol.

As organic Polyisocyanate such are according to invention preferably possible, which cover at least two groups of isocyanates. In particular isocyanates are preferred, z. B. P-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4' - Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3' - Dimethyl-4,4' Biphenylendiisocyanate, 1,4 - Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan 1,6-Diisocyanate, until until until (phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate, to (isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate and until until until (4 - cyclohexyl isocyanates).

Beside the Diisocyanaten mentioned also different multi-functional isocyanates are used. Examples are 1,2,4-Benzentriisocyanate and Polymethylenpolyphenylisocyanate.

The employment of aliphatic Diisocyanaten, z is particularly preferential. B. 1,6 - Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, until until until (4 - cyclohexyl isocyanate), Isophorondiisocyanat and 2,4-Toluoldiisocyanat.

Längerkettige of PU resins can be received by chain extension with diol and/or triolgruppenenthaltenden components. Particularly to be preferred chain extension means with at least two active groups of hydraulic genes, z. B. Diolen, Thiolen, diamines or mixtures of these materials, z. B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen and similar connections.

Examples of Diol used as chain extension means are 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol and 1,4-Butandiol. A particularly preferred Diol is Neopentylglykol.

The applicable Polyether are preferably mono or difunktionelle Polyether. Among the monofunctional for example such, to be manufactured by polymerization of Ethylenoxiden, rank propylene oxides or mixtures of it.

The described PU product and likewise further thick and dispersing agents, which are contained in B, can be mixed with conventional Vernetzern. For this Aminoplastharze, z preferably count. B. Melamin resins. Likewise condensation products of other amines and amides can be used, z. B. Aldehyde condensates of Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen or alkyl-und aryl-substituted derivatives of such components. Some examples of such components are N, N' Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino, 1,3,5 - Triazine, 3, 5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6 Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine and similar materials.

As aldehyde formaldehydes are preferably possible. Likewise acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural can be used.

The amine Aldehydkondensationsprodukte can contain methyl-oil or similar groups of alcohols. Examples of applicable alcohols are methanol, ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, benzyle alcohol and aromatic alcohols, cyclische alcohols, like Cyclohexanol, Monoether or glycols as well as substituted alcohols, z. B. 3-Chloropropanol.

Beside isocyanates mentioned Polyisocyanate also blocked can be used as cross linkage materials. For this for example organic Polyisocyanate counts such as tri trimethylen, Tetramethylen, hexamethylen, 1,2-Propylen, 1,2-Butylen and 2,3-Butylen-Diisocyanate. Likewise applicable Cycloalkenkomponenten is such as 1,3-Cyclopentan, 1,4-Cyclohexan and 1,2 - Cyclohexandiisocyanate. Furthermore aromatic components are usable such as Phenylen, p Phenylen, 4,4' - Diphenyl, 1,5-Naphthalen and 1,4-Naphthalendiisocyanate. Beyond that aliphatic-aromatic components come like 4,4' - Diphenylmethan, 2,4 - or 2,6 - Tolylen or mixtures of it; 4,4' - Toluidin and 1,4 Xylylendiisocyanate into consideration. Further examples are core-substituted aromatic components like 4,4' - Diphenyletherdiisocyanate and Chlordiphenylendiisocyanate. Applicable tri isocyanates are Triphenylmethan-4,4',4'' - tri isocyanates, 1,3,5-Triisocyanatbenzene and 2,4,6 - tri isocyanate toluol. Usable Tetraisocyanate is finally 4,4' - Diphenyldimethylmethan, 2,2' -, 5,5' - Tetraisocyanate.

As blocking means aliphatic, cyclo-aliphatic aromatic alkyl mono alcohols can be used. For this count for example methyl, ethyl, chlorine ethyl, Propyl, Butyl, cyclohexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl 3,3,5 - Trimethylhexanol, Decyl and Lauryl-Alkohole. As phenolic components are z. B. Phenol or substituted phenol usable. Examples for this are cresol, Xylenol, Nitrophenol, chlorine phenol, ethyl phenol, 1-Butylphenol and 2,5-Di-t-Butyl-4 Hydroxytoluol.

Further suitable blocking means are tertiary Hydroxylamine, z. B. Diethylethanolamin and Oxime, like Methylthylketonoxim, Acetonoxim and Cyclohexanonoxim. With the selection it is to be made certain however that no considerable condensation products may develop during the thermal subsequent steps, if these cannot escape (z. B. in the injection mold or under a protective plastic film).

The described cross linkage materials are in the UVhardenable powder coating dispersions in such quantities available that a sufficient cross-linking is reached dispersion and thickeners, that are 2 to 15 Gew. - %, preferably 4 to 8 Gew. - %. Possible and preferentially also the dispersing agents and thick, which exhibit groups, are over which they are photo-chemically interlacable, z. B. More PU-thickly or dispersing agent, which will receive under use insatiated connections such as hydraulic XY or Aminofunktioneller (Meth) to acrylate, or ionisch funktionalisierte UVhardenable bonding agents according to DE 44 13 436/DE 196 00 147.

The received PU and a cross linkage material suitable for its cross-linking can in the Powderslurry as compressor, and/or. Dispersing agent, with a portion from 2 to 20 Gew. - %, preferably 5 to 15 Gew. - % available its.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Of the components A and B can be made by wet grinding or by stirring drying vermahlenem powder coating the aqueous powder clear lacquer dispersion. Particularly the wet grinding is preferred.

After the dispersion of the component A in the component B becomes if necessary. grind, the pH value to 4,0 to 7,0, preferably 5, 5 to 6.5 adjusted and filter.

The middle grain size is 1 and 200  $\mu\text{m}$ , preferably under 20  $\mu\text{m}$ , between particularly preferentially about 3 to 10  $\mu\text{m}$ . The solid content of the aqueous powder clear lacquer dispersion lies between 15 and 50%.

The dispersion can before or after the wet grinding and/or. registering the dry powder coating into the water 0 to 5 Gew. - % of an antifoaming agent mixture, ammonium and/or alkali salt, a dispersion hoof means, wetting agent and/or thick mixture as well as the other additives to be added. Preferably antifoaming agents, dispersion auxiliary, net and/or thickeners first in water are dispersed according to invention. Then small portions of the powder clear lacquer are stirred. Subsequently, again antifoaming agents, dispersion auxiliary, verdickungs and wetting agents are in-dispersed. Finally into small portions powder clear lacquers are stirred again.

The attitude of the pH value preferably according to invention takes place with ammonia or amines. The pH value can rise here first that a strongly basic dispersion develops. The pH value falls however within several hours or days the values stated above.

Another variant for the production of the powder coating according to invention dispersion consists of the fact that a liquid melt of the bonding agents and hurting as well as if necessary. the additives C) of the component A mixed, into a emulsifying device preferably under additive of water and stabilizers given, which are cooled down and filtered received emulsion.

As material for the layer on basis of a liquid lacquer, those if necessary. between foil and powder coating layer to be, is suitable everything knows existences of lacquer systems at present.

In particular each basis lacquer suitable for the conventional lacquer finish of automobile bodies can be used. A condition is however a good flexibility of the hardened lacquer, without the resistance is lost in relation to falling rocks and corrosion. Such lacquers are well well-known the specialist. They contain essentially a polymere bonding agent, if necessary. a cross linkage material as well as a pigment or a mixture from pigments. Applicable the according to invention basis lacquer can contain a polyester resin, a PU resin or a Polyacrylatharz or a mixture from such bonding agents as bonding agents for example.

In detail can exhibit the liquid lacquer furthermore rheology means as well as other lacquer auxiliary materials. Of course also pigments of any kind, for example such as Azopigmente, know Farbpigmente Phthalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, titanium dioxide, color soot, ferric oxides and chrome and/or. Kobalddioxide, or effect pigments such as metal panel pigments, in particular aluminum panel pigments and Perl gloss pigments inserted its and/or liquidcrystalline polymers.

Further in-lawable liquid lacquers can if necessary. still usual aids, additives, suitable light-protectives (z. B. Neck connections, Benzotriazole, Oxalanilid and. A.), slip additives, polymerization inhibitors, matt finish means, antifoaming agents, process means and film screen end aid, z. B. Cellulose derivatives, or other, usually additives used in basis lacquers contain. These usual aids and/or additives become usually in a quantity of up to 15 Gew. - %, prefers 2 to 9 Gew. - %, related to the weight of the coating means without pigments and without fillers, assigned.

Finally the liquid lacquer can contain Agentien also adhesion-obtaining, so that the connection between foils and powder coating is improved. For this come in particular functional silanes, (transition) metal complexes and - alcoholates, polyamine, - halo genius ores and/or polar modified polyolefins (z. B. in accordance with. the EP 0,755,422) as well as amphiphile block copolymers in consideration.

A condition is a good flexibility of the hardened lacquer however also here, without the resistance is lost in relation to falling rocks and corrosion. Such lacquers are well well-known the specialist.

As cross linkage materials the basis lacquer a Aminoplastharz, a polyisocyanate resin, a containing cross linkage material or a mixture from such cross linkage materials can contain groups of carboxyls.

Besides also trichloroethylene (Alkoxycarbonylamino) Triazine come into consideration. Likewise derivatives can be used of it. Preferably trichloroethylene (Alkoxycarbonylamino) Triazine can be used, as they are described in the US-PS 5084541.

The dry film coating thickness of the applizierten liquid film of varnish should amount to between 15 and 200  $\mu\text{m}$ , preferably between 50 and 100  $\mu\text{m}$ .

The dry film coating thickness of the applizierten layer on basis of powder coating or of powder coating dispersions should amount to between 30 and 200  $\mu\text{m}$ , preferably between 50 and 100  $\mu\text{m}$ .

If the foil according to invention coated with the described lacquers is used for use for vehicle bodies and for this additionally with a filler composition to be painted is, suitable filler compositions can be preferably used for the lacquer finish of automobile bodies. Also here a flexibility sufficient for the invention purposes must be present. This can be steered according to invention via the cross-linking degree.

In this way received filler layer has essentially three tasks:

On the one hand it is to adjust the unevenness and to improve on the other hand the falling rocks stability of the total lacquer finish. In addition the filler serves the adhesion switching between foil plastic and structure of lacquer. For this purpose the filler can contain in connection with the liquid lacquer haftungsvermittelden Agentien specified. The filler compositions can essentially from a bonding agent, a cross linkage material, pigments and fillers as well as if necessary. further additives, like z. B. Cross-linking catalysts and process aids exist.

The applicable filler compositions can contain epoxy resins, polyester resins, PU resins, Polyacrylatharze and alkyd resins

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

or combinations of such resins as bonding agents for example. As cross linkage materials the applicable filler compositions Aminoplastharze can, like z. B. Melamin Formaldehydharze, amines, Polyisocyanate and groups of carboxyls containing connections contain. As examples of pigments, which can be contained in the applicable filler compositions, titanium dioxide, Phthalocyanine, ferric oxides and soot are called. As fillers the filler compositions can contain for example lime or barium sulfate.

As materials for the carrier layer which can be coated all thermoplastic ductile plastics are suitable such as polyolefins, polyester, PP, PU, Polyacrylat, in particular copolymers from acrylonitrile, styrene, acryl esters (z. B. Types of the LURAN and LURAN S.). Suitably naturally also Blends of different thermoplastics are, z. B. from polycarbonate and Polybutylenterephthalat. Likewise mixtures of the materials mentioned are possible. The foil thickness knows between 10 and 1000  $\mu\text{m}$ , preferably 10 to 500  $\mu\text{m}$ , most prefers 20 to 250  $\mu\text{m}$ , amounting to and depends only on practical aspects for the processing.

Beside the materials mentioned also cantilever Lackfilme can serve as carrier layer. Such films of varnish are z. B. described in the DE 195 35 934.

On the layer on basis of the described UV powder coatings or UV powder coating dispersions a transparent plastic foil can be laid on. In principle the materials can be used here, which are suitable for the transparency also. From cost reasons polyolefin foils are preferred at present.

According to invention coated the foils can be together-rolled. Therefore the products can be offered and supplied in the form of rolls. For this reason according to invention used the lacquers must exhibit a flexibility sufficient for the Zusammenrollen.

It can be intended according to invention to obtain in the unmachined condition of the foil no closed layer film from their powder coating or the powder clear lacquer dispersion but as close a packing of material particles with middle diameters as possible smaller 100  $\mu\text{m}$ , preferably smaller 15  $\mu\text{m}$ , particularly prefers applizieren smaller 10  $\mu\text{m}$  on the foil or on a foil provided with a pigmented layer on basis of a liquid lacquer. After the application first the humidity can be removed, in particular water by heat supply. D. h. on the substrates applied UV powder coating dispersions can be first predried before the UV hardening to a large extent. This can happen at ambient temperature or accelerated at increased temperature. Usually can amount to the increased temperature 40 to 70 DEG C, preferably 50 to 65 DEG C. Predrying can be accomplished for 2 to 12 minutes, preferably less than 2 minutes. Subsequently, preferentially by means of IR radiation or other heat supply the powder layer is melted. Here the powdering hurry it is sintered at least so far with one another (stuck together at the points of contact punctually) that the coated foil is problem-free roll upable.

The particles from the powder coating dispersion or the powder coatings are present accordingly preferably in dried, sintered, part-interlaced form.

When processing the foil can be deformed also at temperatures below the melting point of the particles. The punctually with one another stuck together particles at their edge contacts can be separated. With locally arising strong deformations then also macroscopic, visually perceptible tears in the layer can occur.

Since it acts in this condition still around a to a large extent unvernetztes material can the tears with melt opens before UV cross-linking by the dissolving material is then closed, with the use of the foil at the decoration of thermoplastic plastic parts is done preferably already in the injection mold via the warm plastic mass.

With other one, z. B. in case of metallic substrates the flowing takes place via suspending infra-red light and/or via inductive warming up and/or via effect of hot media (z. B. Circulating air).

The final hardening of the material effected via effect of radiation high-energy, prefers by UV light. In addition, polymers can be self-branched without foreign initiators under UV light; Examples of such UV härterbare polymers become z. B. called in US 5.558.911 or DE 196 00 147 A1 oder DE 197 01 124. In addition, the hardening by precipitation with radiation high-energy effected appropriately in the melt at increased temperature, can take place into the cooling down or cooled down layer, with then however reduced reactivity. Also a hardening without photo initiators with electron radiation is possible.

The foils know also in principle on all shaped part blanks, preferably Metallbleche, those for the production of vehicle bodies, of attachments for vehicle bodies, of household appliances, z. B. Refrigerators, washing machines, dishwashers are suitable, to be applied. The foils are predominantly applied on pre-treated Metallbleche. These can be pre-treated for example by phosphatization and/or chromate finishing.

As above described manufactured coated foils can on the surface of a Formteilrohlinges, D. h. a substrate, preferably Metallblech, not deformed yet, to be laminated. Here first the foil can be laminated on the not deformed substrate, deformed afterwards, filmed and hardened finally.

The adhesion to the surface which can be coated can be managed in different way. A possibility consists for example of the fact that foils, the adhesion-obtaining groups, like z. B. Groups of urethanes, groups of acid anhydrides or groups of carboxyls exhibit or foils, which were provided by Coextrusion with adhesion-obtaining groups an exhibiting polymer with adhesion-obtaining groups, to be used. The adhesion between the foil and the surface which can be coated can be achieved also by use of an adhesive. Here both at ambient temperature firm and at ambient temperature liquid adhesives can be used.

Remark examples

1.1 of UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid with acrylischen double bonds

In an agitating piston with inlet and Rückflusskühler under a light nitrogen stream are submitted  
Collecting main

144 T inlet 1

50 T inlet 2

136 T Butanon-2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Inlet 1

460 T Butylmethacrylat  
160 T Methylmethacrylat  
180 T acrylic acid

## Inlet 2

21,3 to part - the Butylpivalat (75%ig)  
240 T Butanon-2

## Inlet 3

128 T Glycidylmethacrylat  
3 T Triphenylphosphin

## Inlet 4

80 T ammonia 25%ig  
200 T water

## Driving fashion

Collecting main on return flow (approx. 80 DEG C) heat, inlet 2 start and in 3 hours meter, 15 minutes to inlet 2-Beginn, remainder of inlet 2 start and in 3,5 hours meter. After approaching 2 hr. keep further with return flow, 60 DEG C cool and supply 3 admit and return flow warm up. 2 hr. with return flow, 60 DEG C cool and the Rückflussskühler hold the solvent against a distillation essay exchange, then with normal print up to an interior temperature of 130 DEG C heat and abdestillieren. 345 T distillate will receive. In the piston a viscose rayon polymer melt results. It becomes on approx. 100 DEG C cooled and with inlet 4 begun. After approx. 30% of the inlet are stirred the heating are removed and the remainder inlet at temperature sinking then stirred and up to the cooling on ambient temperature further-agitated. It results a viscose rayon, easily gloomy resin solution.

## 1.2 of UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid without acrylische double bonds

In an agitating piston with inlet and Rückflussskühler under a light nitrogen stream are submitted

## Collecting main

400 T Isobutanol

## Inlet 1

570 T Methylmethacrylat  
180 T styrene  
50 T 2-Ethylhexylarylat  
50 T acrylic acid  
150 T 4-Hydroxybenzophenonacrylat  
20 T third. - Butylperoctoat

Inlet 2 20 T third. - Butylperoctoat

80 T Isobutanol

## Inlet 3

40 T ammonia 25%ig  
900 T water

## Driving fashion

Collecting main on return flow (approx. 105 to 108 DEG C) heat, inlet 1 in 2,5 hours and inlet 2 in 3 hours meter. After approaching 2 hr. with return flow, 60 DEG C cool and the Rückflussskühler keep the solvent further against a distillation essay exchange, then first with normal print and then under easy vacuum up to an interior temperature of 130 DEG C heat and abdestillieren. 420 T distillate will receive. In the piston a viscose rayon polymer melt results. It becomes on approx. 100 DEG C cooled and with inlet 4 begun. After approx. 30% of the inlet are stirred the heating are removed and the remainder inlet at temperature sinking then stirred and up to the cooling on ambient temperature resumed. It results a viscose rayon easily gloomy resin solution.

## 2,1 production of a UV powder coating acrylate resin

400 T Isobutanol

under nitrogen are submitted and heated up on return flow; under agitating become then with approx. 105 to 108 DEG C within one hour with continuous speed course-drives a mixture of

270 T Methylmethacrylat  
300 T Dicyclopentadienolacrylat  
200 T styrene  
50 T 2-Ethylhexylacrylat  
30 T acrylic acid  
150 T connection of the formula A)  
30 T third. - Butylperoctoat

20 min. after approaching further 20 T become third. - Butylperoctoat within 15 min. admitted and then still 3 hours further-polymerizes. From the viscous resin solution under vacuum the main part of the solvent up to a porcelain dish laid out with aluminum foil was then filled and in the vacuum cabinet with approx. 80 DEG C 48 hours dried. The resulting brittle resin was knocked off by the foils and cut up roughly.

## A)

## EMI29.1

## 2,2 production of a UV powder coating polyester

## 2.2.1 preliminary stage 1

## EMI30.1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

In an agitating piston with heating and Rückflusskühler are weighed  
661.10 g Dicyclopentadien (5.0 mol)  
490.30 g maleic acid anhydride (5.0 mol)

The mixture is heated up under a light nitrogen stream on 125 DEG C and then over a dropping funnel in one hour  
95.00 g water (5.0 mol + 5 g)  
admitted. It will with 125 DEG C one hour after-react to leave. A mono carbonic acid forms according to formula.

#### 2.2.2 UV powder coating polyesters with structures according to formula 2.2.1

In an agitating piston with heating and distilling essay are weighed  
240.00 g Dicyclohexanolpropan (1 mol)  
236.00 g Hexandiol 1.6 (2 mol)  
194.00 g Dimethylterephthalat (1 mol)  
0.67 g tin acetate

Under a light nitrogen stream rapidly aufi 120 DEG C are heated. Then the temperature in 3 becomes hr. in 3 hours.  
gradually to 190 DEG C increases, the developing condensation water is abdestilliert.

Piston contents will become on 90 DEG C cooled down and then to it-given  
516.80 g preliminary stage 1 (2 mol)  
116.00 g fumaric acid (1 mol)  
4.00 g Dibutylzinndilaurat  
0.50 g Hydrochinon

It is heated under a light nitrogen stream rapidly on 130 DEG C. Then becomes in 6 hr. the temperature gradually on  
190 DEG C increases, the developing condensation water is abdestilliert.

It will a resin received with an acid number of 17, which solidifies with the cooling and does not result in after grinding  
baking powders.

### 3. Production of UV powder coatings

#### 3,1 production of a Polyacrylatharz UV powder coating

450 T acrylate resin according to 2.1  
1.0 T Tinuvin 144 (NECK)  
4.5 T Additol XL 490 (process means) and  
1.5 T Benzoin (degassing means)  
intimately on Henschel Fluidmi, on one PAY FOR PLC 46-Extruder are mixed extruded, on a Hosohawa ACM 2-Mühle to  
grind and over 125 mu a m-filter abgesiebt.

#### 3,2 production of a polyester UV powder coating

450 T polyesters according to 2.2  
1.0 T Tinuvin 144 (NECK)  
4, 5 T Additol XL 490 (process means) and  
1.5 T Benzoin (degassing means)  
13.5 T Irgacure 184 (photo initiator, Ciba)  
intimately on a Henschel fluid mixers are mixed, on one PAY FOR PLC 46 extrusion extruded, on a Hosohawa ACM 2-  
Mühle to grind and over 125 mu m a filter abgesiebt.

### 4. Production of UV powder coating dispersions (UV-more powder slurrys)

#### 4,1 production of a Polyacrylat UV Pulverlackdispersion

500.0 T entsalztes water  
00.8 T Troykyd D 777 (antifoaming agents)  
00.8 T Orotan 731 K (dispersion aids)  
00.5 T Surfinol TMN 6 (wetting agents)  
25.0 T RM8 (PU-thicker, Rohm & Haas)  
70.0 T of UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid according to 1.1  
are mixed under a high-speed agitator, then become in portions  
250 T of the UV powder coating according to 3.1  
stirred.

The received dispersion then in a laboratory agitator ball mill husbands to an average particle size so long is reached by  
4 mu m. Afterwards by 50 mu m a filter is filtered.

#### 4,1 production of a polyester UV powder coating dispersion

500 T entsalztes water  
0.6 T Troykyd D777 (antifoaming agent)  
0.6 T Orotan 731 K (dispersion aids)  
0.2 T Surfinol TMN 6 (wetting agents)  
25 T RM8 (PU-thicker, Rohm & Haas)  
85 T of UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid according to 1.2  
are mixed under a high-speed agitator, then become  
200 T of the UV powder coating according to 3.2  
stirred.

The received dispersion then in a laboratory agitator ball mill husbands to an average particle size so long was reached  
by 6 mu m. Afterwards by 50 mu m a filter was filtered.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 5. Application and examination

### 5,1 production of the basis foils

When foils from acrylonitrile styrene ecyl ester (Luran S 797, BASF AG) served basis with a commercial water basis lacquer for automobiles with a roller were coated and by passing a segmented convection heater with warmed up air of a Temperaturgradienten of 40 DEG C to 100 DEG C and one duration of 2 minutes dried in such a way that on the foils a non-sticking however to a large extent unvernetzter film with a layer thickness of approx. resulted to 50 mu m.

### 5,2 coating of the basis foils with UV powder coatings according to invention and/or. UV powder coating dispersions

On the basis foils the powder coatings with a filter were up-strewn in such a way by mesh size 100 mu m that final layer thicknesses of approx. 60 mu m to be received. The UV powder coating dispersions was aufgerakelt with a roller.

The punctual gluing of the UV lacquer powders and drying the water and following punctual sticking together after drying the water from the UV powder coating dispersions of resulting powder linings took place via passing a segmented Kovektionsofens with warmed up air of a temperature gradient from 40 DEG C to 100 DEG C and one duration from 3 minutes with orders for powder and 7 minutes with the UV powder coating dispersions.

Non-sticking, whitish linings of sintered powders result so far resistant to friction and had stuck together that the foils without the linings be replaced or abraded could with a pasteboard carrier with a diameter of 10 cm be rolled up could. No macroscopic tears in the linings were observed. With diameters of the carriers under 10 cm increasingly microscopically recognizable tears in the linings were observed.

### 5,3 hardening by precipitation of the coatings from UV according to invention powder coatings and/or. UV powder coating dispersions

Pieces of foil according to 5.1 on a smooth glass plate put whereby it to a large extent flat presented. The foils were then illuminated with an IR lamp from 30 cm distance for 90 seconds. The surface temperature of the foil reaches thereby approx. 120 DEG C and the before whitish powder linings dissolve to clear melts run smoothly. Differences between linings, the before macroscopically recognizable tears exhibited and such without these tears, were after the melt not to be recognized.

After melting the IR lamp was swivelled to the side and the Verschlusschieber of a switched on UV mercury vapor lamp with an emission maximum, attached over the foils, with approx. 365 Nm for 90 seconds opened. The temperature of the linings sank thereby on approx. 115 DEG C off. Resulted hard, shining, scratch-proof coatings after 50 strokes with a cotton ball no attack dampened with Methylethylketon showed.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 35 194 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 35 194.1  
⑳ Anmeldetag: 4. 8. 1998  
㉑ Offenlegungstag: 17. 2. 2000

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/18**  
C 09 D 5/46  
C 09 D 5/03  
B 62 D 29/04  
// C09D 133/04,  
167/06,175/16,163/10

**DE 198 35 194 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

⑦② Erfinder:  
Blum, Rainer, 67069 Ludwigshafen, DE;  
Hintze-Brüning, Horst, Dr., 48165 Münster, DE;  
Laßmann, Walter, 48165 Münster, DE; Stegemann,  
Klaus Dieter, 48165 Münster, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie, umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.

**DE 198 35 194 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht. Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilbauteilen ist insbesondere durch Fortschritte in der Thermoverformung und in der Technik der "In Mold Decoration" von Kunststoffformteilen von zunehmendem Interesse. (E. Bürkle in Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Giebauf in Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht. Solche Folien sind beispielsweise als "In-Mold Surface Film" von 3M/REXAM kommerziell erhältlich. In WO 94/09983 und EP 361823/AVERY DENNISO Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus PVdF/Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis) sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels ausreichender Extrudierfähigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2. Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst applizierten unteren effektgebenden Schicht und damit Farbton- und Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus thermoplastischem Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A. Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw. benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt werden.

In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren. Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im Ausgangszustand (auf der Rolle - nichtfließend, nichtklebrig, blockfrei) mit der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente Härbarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung gebracht werden.

In WO 96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter Härtung die untere Schicht.

Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer acrylpolymere Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000 bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitkette, das mit einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und einem Photoinitiator versehen ist. Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die hohen Anforderungen, die an Automobilbauteile gestellt werden. Zudem kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

In den Schriften DE 196 54 918 sowie DE 196 28 966 C1 wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund teilzu härten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C, insb. kleiner 30°C klebefrei zu verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei Temperaturen geringfügig oberhalb des Glaspunktes thermoverformt werden kann. Das dann folierte Fertigteile mit der o. g. Schicht wird dann mit elektromagnetischer Strahlung endgehärtet, um die Gebrauchseigenschaften sicherzustellen. Als Materialien für die so applizierte und verarbeitete Außenschicht (= Klarschicht) werden Phosphazene, Polyacrylate und Polyurethane als polymere "Bindemittel" vorgeschlagen und beansprucht.

Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht- bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehbarkeit (Verformbarkeit) in einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von Automobilbauteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück - entweder vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit thermoplastischen Kunststoffen in einer Form - zu glatt verlaufenen Filmen vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und Effektpalette der bekannten Fahrzeuglacke) sowie deren Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der Automobilindustrie an Lacksysteme gleichkommen.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens

eine darauf aufgetragene Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion vorhanden ist.

Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß ergibt sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerschicht, ggf. einer Füllerschicht, ggf. einer Flüssiglackschicht, einer Schicht auf Basis eines strahlenhärtbaren Pulverlacks oder einer strahlenhärtbaren Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststoffolie.

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfoliensicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverlacklackschicht, ggf. abziehbare Folie.
2. Abziehbare Folie, Pulverlacklackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer) und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie.

Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell alle aus der Lackchemie bekannten UV-Pulverlackbindemittel. Die Auswahl richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc. Erfindungswesentlich sind die Anforderungen an das Schmelzverhalten der strahlenhärtbaren Teilchen und an die Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien Vernetzung in der Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige Suspensionen von UV-härtbaren Polymerpulvern nach bekannten Verfahren erzeugt und verarbeitet.

Vorzugsweise kommen erfindungsgemäße Pulverlacke in Betracht, die mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen härtbar sind. Bevorzugt ist insbesondere die UV-Strahlung. Als UV-härtbare Pulverlacke kommen die nach dem Stand der Technik bekannten Bindemittel in Frage. Hierzu zählen z. B.:

- Ungesättigte Polymere verschiedenster Polymertypen mit 0,5–3,5 Doppelbindungen auf Molgewicht 1000, die durch polymeranaloge Umsetzung von Polymeren mit ungesättigten Stoffen erhalten werden (DE 24 36 186).
- Polymethacrylate mit niedrigem Molekulargewicht (500–2500) und enger Verteilung, die durch anionische Polymerisation erhalten und durch polymeranaloge Umsetzung mit Doppelbindungen funktionalisiert werden (US 4,064,161).
- Blends aus festen Epoxyacrylaten durch Umsetzung von Diepoxyharzen mit Acrylsäure und teilkristallinen festen Polyesteracrylaten aus carboxylterminierten Polyester durch Umsetzung mit Glycidylacrylaten (US 4,129,488)
- Ungesättigte Polyurethanacrylate mit Schmelzbereich von 50–180°C (EP 410 242).
- Blends mit ungesättigten Polyurethanacrylaten mit ungesättigten kristallinen Polyestern zur Verbesserung der Blockfestigkeit (EP 585 742)
- Blends aus ungesättigten Polyestern oder Polyacrylaten mit Polyurethan-Vinylether (EP 636 669).
- Funktionelle Polyacrylate aus olefinisch ungesättigten Monomeren durch Umsetzung funktionell komplementärer Polyacrylate (EP 650 978).
- Ausführungsform zu EP 650 978, wobei die Basispolymeren in einer Hochtemperaturpolymerisation hergestellt werden (EP 650 985).
- Doppelbindungsfreie Polyacrylate werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 44 13 436).
- Doppelbindungsfreie Polyacrylate mit Dihydrodicyclopentadienolacrylat werden über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (DE 196 00 147).

Der Pulverlack kann eine oder mehrere der genannten Stoffe enthalten. Seine Herstellung kann nach den dort genannten Methoden erfolgen, ohne daß die erfindungsgemäße Auswahl an Pulverlacken auf Stoffe dieser Schriften beschränkt ist. Die Materialteilchen der erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C.

Zur Auslösung der Strahlenhärtungsreaktion können die Pulverlacke die bekannten UV-Initiatoren und Coinitiatoren (Norrish I- und Norrish II-Typen) enthalten. Die für die UV-Vernetzung benötigten Fotoinitiatoren sind in der Regel in den Pulverlacken enthalten und werden in der Regel ausgewählt aus den nach dem Stand der Technik bekannten Stoffen. Die Polymeren können aber auch ohne Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher UV-härtbarer Polymeren werden z. B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196 00 147 A 1 oder DE 197 01 124. Ohne zugesetzte Fotoinitiatoren sind Polymere laut DE 44 13 436 UV-härtbar. Zu besonders gut vernetzten Filmen führen die Mischungen von ungesättigten Polymeren und Polymeren laut DE 44 13 436 mit besonders hohem Anteil an photochemisch anregbaren, copolymeren Fotoinitiatoren vom Norrish-Typ II., die dabei als polymere Fotoinitiatoren fungieren.

Die Pulverlacke können aus einheitlichen Bindemitteln oder aus Blends verschiedener Bindemittel bestehen, wobei nicht alle Bestandteile UV-vernetzbar sein müssen. Es kann auch günstig sein, UV-härtbare Bindemittel in Kombination mit thermisch härtbaren Bindemitteln zu verwenden, dabei kommt es zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke mit besonders günstigen Filmeigenschaften.

Zusätzlich können demgemäß die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke Vernetzer enthalten, so daß die photochemische Härtung noch durch eine thermische Vernetzung ergänzt werden kann.

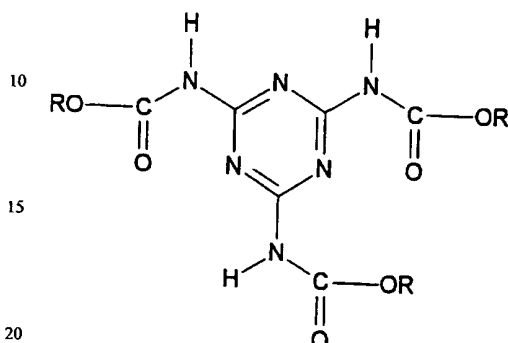
Als Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbon-

säuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Ferner sind auch Pulverlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

Ein weiteres Beispiel sind Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4,939,213, der US-PS 5,084,541 und der EP 0 624 577.

Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



wobei R = Methyl-, Butyl-, Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

Bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber der reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit, in Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

Die Tris(Alkoxycarbonylamino) Triazine und deren Derivate können erfindungsgemäß auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (Komponente C). Hier kommen insbesondere von den Tris(Alkoxycarbonylamino) Triazinen verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht.

Ebenso sind Aminoplastharze z. B. Melaminharze, einsetzbar. Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

Im übrigen können auch alle anderen, geeigneten, nach dem Stand der Technik bekannten Vernetzungsmittel in Betracht kommen. Bei der Auswahl ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z. B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

Erfindungsgemäß kann das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol enthalten. Um die Gefahr der Ribbildung zu begrenzen, liegt der Gehalt vorzugsweise jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

Die festen Pulverlacke können ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Aushärtung enthalten. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quaternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazol-derivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetraäthylphosphoniumiodid, Tetraäthylphosphoniumbromid und Tetraäthylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z. B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z. B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und für strahlenhärtbare Lacke typische Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke werden bevorzugt als Klarlack eingesetzt und bilden nach der Übertragung auf die zu lackierenden Substrate die Oberfläche der Lackierung. Sie können aber auch farbig pigmentierte Bindemittel enthalten; dabei muß bei Härtung mit UV-Licht bei der Wahl der Pigmente und der Fotoinitiatoren auf eine Abstimmung in Bezug auf Transparenz der Pigmente, Absorption der Fotoinitiatoren und Spektrum der Strahlenquellen geachtet werden, diese Zusammenhänge sind dem Lackfachmann bekannt.

Die Herstellung der festen UV-Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. z. B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u. ä. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Die mittlere Kerngröße des enthaltenen Pulverlacks liegt zwischen 200 und 1 µm, vorzugsweise 3 und 50 µm, insbesondere weniger als 20 µm. Höchst bevorzugt sind 3 bis 10 µm.

Die UV-Pulverlacke können auch als wäßrige Dispersion vorliegen. Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen UV-Pulverlacks und eine wäßrige Komponente B. Besonders bevorzugt werden wäßrige Pulverlackdispersionen eingesetzt, enthaltend eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B, wobei Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend die oben beschriebenen strahlenhärtbaren Bindemittel, ggf. Vernetzungsmittel und ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien.

Zur Herstellung der Dispersion erfolgt eine Dispergierung der Komponente A in einer wässrigen Komponente B. Die kontinuierliche Phase ist vorzugsweise Wasser. Ggf. enthält Komponente B weitere Bestandteile, durch die die erfindungsgemäßen Pulverlacke dispergiert und die Dispersion stabilisiert wird. Durch weitere Hilfsstoffe können die erforderlichen anwendungstechnischen Eigenschaften hergestellt werden. Demgemäß können in Komponente B ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Fotoinitiatoren, Dispergiermittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxydation, UV-Absorber, Radikalfänger, Lösemittel, Verlaufsmittel, Bioxide und Wasserrückhaltmittel vorhanden sein.

In Komponente B können ferner ionische und/oder nichtionische monomere und/oder polymere Tenside und Schutzkolloide enthalten sein. Die Auswahl erfolgt dabei unter Berücksichtigung der lacktechnischen Anforderungen an die gehärteten Filme. Als günstig hat sich die Verwendung von polymeren Stoffen erwiesen, die den Komponenten A chemisch ähnlich sind und bei der UV-Härtung mit den in den Komponenten A enthaltenen Bindemitteln covernetzen können. (Stoffe dieser Art sind z. B. Verbindungen auf Basis von Polyacrylaten). Vorzugsweise handelt es sich um Polyacrylate-schutzkolloide die aus (Meth)-Acrylaten durch Copolymerisation mit (Meth)-Acrylsäure erhalten werden und bei denen ein Teil der Carboxylgruppen mit Glycidyl-(meth)acrylat umgesetzt wird und ein weiterer Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurde.

Besonders geeignet sind auch doppelbindungsfreie Bindemittel laut z. B. DE 44 13 436 und/oder DE 196 00 147 die mit Anteilen von (Meth)-Acrylsäure polymerisiert wurden und die dann ganz oder zum Teil mit Stickstoffbasen neutralisiert wurden. Auch die Verwendung bindemittelähnlicher Dispergatoren die basische Gruppen aufweisen und mit Säuren (teil-)neutralisiert wurden ist erfindungsgemäß bevorzugt. Ein Vorzug der vorliegenden Erfindung besteht darin, sowohl kationische als auch anionische Stabilisierungen frei wählen zu können und z. B. das kostengünstigste oder chemisch leichter durchzuführende Prinzip wählen zu können, ohne daß auf die Chemie der Vernetzungsreaktion Rücksicht genommen werden muß. So sind z. B. die Bindemittel nach DE 44 13 436 und DE 196 00 147 gegen die meisten chemischen Reaktionen inert und werden nur durch energiereiche Bestrahlung vernetzt.

Für die erfindungsgemäße Dispersion auf Basis von Polyurethanen sind Polyurethanschutzkolloide geeignet, die aus Isocyanaten, Polyolen, Hydroxycarbonsäuren und Hydroxy-(meth)acrylaten und/oder Hydroxyvinylethern erhalten und mit Stickstoffbasen (teil-)neutralisiert werden. Die genannten Schutzkolloide haben eine gute dispergierende und häufig auch erwünschte verdickende Wirkung und werden bei der UV-Härtung mit den verschmolzenen Pulverteilchen covernetzt, woraus außergewöhnlich wetterbeständige Lackierungen resultieren.

Es kommen aber auch kommerziell zugängliche Stoffe in Frage, wie anionische und kationische Seifen, nichtionische Tenside z. B. auf Basis von Polyoxyethylen/-Propylen-Blockpolymeren oder Polyoxyethylenfettsäure-estern. Geeignet sind auch Polyvinylpyrrolidon- und Polyvinylalkohol-Schutzkolloide, die gut stabilisierend und verdickend wirken. Die Auswahl, ggf. auch Kombination von verschiedenen Stoffen ist eine Optimierungsaufgabe, die dem Fachmann bekannt ist und erfolgt im Einzelfall nach den Anforderungen an die Dispersion, z. B. was Pumpfähigkeit, Fließverhalten, Viskosität oder Lagerbedingungen betrifft oder den Anforderungen an den gehärteten Lack, z. B. bezüglich Wetterbeständigkeit, Überlackierbarkeit, Glanz und Zwischenhaftung.

Die Bindemittel können pigmentiert oder unpigmentiert sein bzw. ohne oder mit Farbstoffen versehen sein. Bevorzugt sind jedoch unpigmentierte Bindemittel zur Herstellung von Pulverklarlacken.

Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die wässrige Komponente B der Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker a). Bevorzugt werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt. Das gilt insbesondere, wenn pH-Werte von 4–7 einzuhalten sind.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

- aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und
- ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z. B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z. B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf. alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.

Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln zählen u. a. Polyurethane.  
Diese können vorzugsweise aus

1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einem monofunktionalen Ether und
3. einem Polyisocyanat

bestehen.

Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion
  - i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und
  - ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens zwei aktiven Hydroxylgruppen und
3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D. h., als zusätzliche organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z. B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.

Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird schließlich ein monofunktionaler Polyether eingesetzt.

In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine Reaktionsprodukt aus:

1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,
2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
3. einem Polyisocyanat,
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,
5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.



Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen, vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A, Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und ähnliche Verbindungen.

Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole, vorzugsweise Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen. Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z. B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4' Biphenylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate, Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benzentriisocyanate und Polymethylenpolyphenylisocyanate.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z. B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydroxengruppen, z. B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z. B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

Das beschriebene Polyurethanprodukt und ebenso die weiteren Verdicker und Dispergiermittel, die in B enthalten sind, können mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z. B. Melaminharze. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z. B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate solcher Komponenten. Einige Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-, 1,3,5-Triazine, 3, 5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol- oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z. B. 3-Chloropropanol.

Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie Phenylen-, p-Phenyl-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen- und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylmethan, 2,4- oder 2,6-Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4-Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4',4"-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyldimethylmethan, 2,2', 5,5'-Tetraisocyanate.

Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chloretyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten sind z. B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z. B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methyl-ethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim. Bei der Auswahl ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z. B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in den UV-härtbaren Pulverlackdispersionen in solchen Mengen vorhanden, daß eine ausreichende Vernetzung der Dispergier- und Verdickungsmitteln erreicht wird, das sind 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%. Möglich und bevorzugt sind auch die Dispergiermittel und Verdicker, die Gruppen aufweisen, über die sie fotochemisch vernetzbar sind, z. B. Polyurethanverdicker oder Dispergiermittel, die unter Mitverwendung ungesättigte Verbindungen wie Hydroxy- oder Aminofunktioneller (Meth)acrylat erhalten werden, oder ionisch funktionalisierte UV-härtbare Bindemittel laut DE 44 13 436/DE 196 00 147.

Das erhaltene Polyurethan und ein zu dessen Vernetzung geeignetes Vernetzungsmittel kann in der Powderslurry als Verdichter, bzw. Dispergiermittel, mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden

sein.

Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige Pulverlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

- 15 Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5, 5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 200 µm, vorzugsweise unter 20 µm, besonders bevorzugt bei 3 bis 10 µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverlackdispersion liegt zwischen 15 und 50%.

- Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.-% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines Dispergierhilfsmittels, 10 Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispersiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverlacke eingerührt.

- 15 Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

- Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine Emulgier- 20 vorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulverlacksschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit existenten Lackssysteme.

- Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet 25 werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten. Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

- 30 Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Carboxypigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

- 35 Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z. B. HALS-Verbindungen, Benzotriazole, Oxalanilid u. ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z. B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne 40 Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten, damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane, (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z. B. gem. der EP 0 755 422) sowie anphiphile Blockcopolymere in Betracht.

- 45 Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- Daneben kommen auch Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine in Betracht. Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz 50 kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglacksschicht sollte zwischen 15 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

- Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte 55 zwischen 30 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

Sofern die erfindungsgemäße mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllerszusammensetzung lackiert werden soll, können vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllerszusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungs- 60 grad gesteuert werden.

Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei Aufgaben:

Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten.

- 65 Die Füllerszusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z. B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln bestehen.

Die einsetzbaren Füllerszusammensetzungen können als Bindemittel beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungs-

mittel können die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen Aminoplastharze, wie z. B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylestern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind natürlich auch Blends verschiedener Thermoplaste, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm, höchst bevorzugt 20 bis 250 µm, betragen und richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934 beschrieben.

Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen UV-Pulverlacke oder UV-Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststoffolie aufgetragen werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien derzeit bevorzugt.

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, im unverarbeiteten Zustand der Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der Pulverlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 100 µm, vorzugsweise kleiner 15 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm auf die Folie oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks versehenen Folie zu applizieren. Nach der Applikation kann zunächst durch Wärmezufuhr die Feuchtigkeit, insbesondere Wasser entfernt werden. D. h. auf die Substrate aufgetragenen UV-Pulverlackdispersionen können vor der UV-Härtung zunächst weitgehend getrocknet werden. Dies kann bei Raumtemperatur oder beschleunigt bei erhöhter Temperatur geschehen. In der Regel kann die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C betragen. Das Vortrocknen kann für 2 bis 12 Minuten, vorzugsweise weniger als 2 Minuten durchgeführt werden. Anschließend wird bevorzugt mittels IR-Strahlung oder sonstiger Wärmezufuhr die Pulverschicht geschmolzen. Hierbei werden die Pulverteile mindestens soweit miteinander versintert (an den Berührungspunkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

Demgemäß liegen die Partikel aus der Pulverlackdispersion oder den Pulverlacken vorzugsweise in getrockneter, gestörter, teilvernetzter Form vor.

Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontaktpunkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten.

Da es sich in diesem Zustand noch um ein weitgehend unvernetztes Material handelt können die Risse dann beim Aufschmelzen vor der UV-Vernetzung durch das zerfließende Material geschlossen werden, beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse.

Bei anderen, z. B. im Falle metallischer Substrate erfolgt das Verfließen durch Aussetzen von Infrarotlicht und/oder durch induktives Erwärmen und/oder durch Einwirkung heißer Medien (z. B. Umluft).

Die Endhärtung des Materials erfolgt durch Einwirkung von energiereicher Strahlung, bevorzugt durch UV-Licht. Die Polymeren können aber auch ohne Fremdinitiatoren unter UV-Licht selbstvernetzend sein; Beispiele solcher UV-härtbare Polymeren werden z. B. genannt in US 5,558,911 oder DE 196 00 147 A1 oder DE 197 01 124. Die Aushärtung mit energiereicher Strahlung erfolgt zweckmäßig in der Schmelze bei erhöhter Temperatur, kann aber auch in die abkühlende oder abgekühlte Schicht erfolgen, mit dann aber verringerter Reaktivität. Auch eine Härtung ohne Fotoinitiatoren mit Elektronenstrahlung ist möglich.

Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilerhölzlinge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z. B. Kühlschränken, Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.

Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die Oberfläche eines Formteilerhölzlings, d. h. eines noch nicht verformten Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.

Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z. B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnden Gruppen aufweisenden Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

## Ausführungsbeispiele

### 1.1 UV-covernetzbares Polyacrylat-schutzkolloid mit acrylischen Doppelbindungen

In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichten Stickstoffstrom vorgelegt

Vorlage

- 144 T Zulauf 1  
50 T Zulauf 2  
5 136 T Butanon-2

Zulauf 1

- 460 T Butylmethacrylat  
10 160 T Methylmethacrylat  
180 T Acrylsäure

Zulauf 2

- 15 21,3 T t-Butylpivalat (75%ig)  
240 T Butanon-2

Zulauf 3

- 20 128 T Glycidylmethacrylat  
3 T Triphenylphosphin

Zulauf 4

- 25 80 T Ammoniak 25%ig  
200 T Wasser

Fahrweise

- 30 Vorlage auf Rückfluß (ca. 80°C) heizen, Zulauf 2 starten und in 3 Stunden zudosieren, 15 Minuten nach Zulauf 2-Beginn, Rest von Zulauf 2 starten und in 3,5 Stunden zudosieren. Nach Zulaufende 2 Std. weiter bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und Zufluß 3 zugeben und wieder auf Rückfluß erwärmen. 2 Std. bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann bei Normaldruck bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 345 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine vis-  
35 kose Polymerschmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergerührt. Es resultiert eine viskose, leicht trübe Harzlösung.

1.2 UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid ohne acrylische Doppelbindungen

40

In einem Rührkolben mit Zulauf und Rückflußkühler werden unter einem leichten Stickstoffstrom vorgelegt

Vorlage

- 45 400 T Isobutanol

Zulauf 1

- 570 T Methylmethacrylat  
50 180 T Styrol  
50 T 2-Ethylhexylacrylat  
50 T Acrylsäure  
150 T 4-Hydroxybenzophenonacrylat  
20 T tert.-Butylperoctoat

55

Zulauf 2

- 20 T tert.-Butylperoctoat  
80 T Isobutanol

60

Zulauf 3

- 40 T Ammoniak 25%ig  
900 T Wasser

65

Fahrweise

Vorlage auf Rückfluß (ca. 105 bis 108°C) heizen, Zulauf 1 in 2,5 Stunden und Zulauf 2 in 3 Stunden zudosieren. Nach

# DE 198 35 194 A 1

Zulaufende 2 Std. weiter bei Rückfluß halten, auf 60°C kühlen und den Rückflußkühler gegen einen Destillationsaufsatz austauschen, dann zunächst bei Normaldruck und dann unter leichtem Vakuum bis zu einer Innentemperatur von 130°C heizen und das Lösemittel abdestillieren. Es werden 420 T Destillat erhalten. Im Kolben resultiert eine viskose Polymer-schmelze. Es wird auf ca. 100°C gekühlt und mit Zulauf 4 begonnen. Nachdem ca. 30% des Zulaufs eingerührt sind wird die Heizung entfernt und der Restzulauf bei dann sinkender Temperatur eingerührt und bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weitergeführt. Es resultiert eine viskose leicht trübe Harzlösung. 5

## 2.1 Herstellung eines UV-Pulverlack-Acrylatharzes

400 T Isobutanol 10

werden unter Stickstoff vorgelegt und auf Rückfluß erhitzt; unter Rühren werden dann bei ca. 105 bis 108°C innerhalb einer Stunde mit gleichbleibender Geschwindigkeit zugefahren eine Mischung von

270 T Methylmethacrylat 15

300 T Dicyclopentadienolacrylat

200 T Styrol

50 T 2-Ethylhexylacrylat

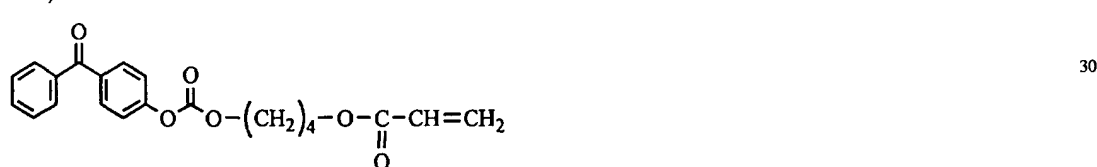
30 T Acrylsäure

150 T Verbindung der Formel A) 20

30 T tert.-Butylperoctoat

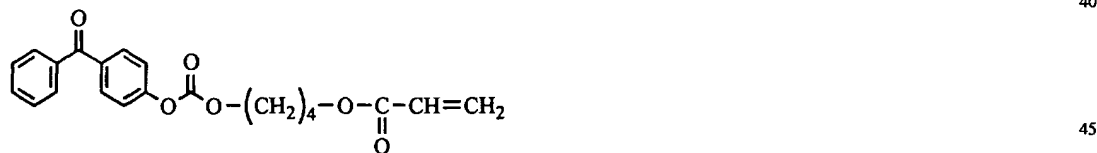
20 Min. nach Zulaufenden werden weitere 20 T tert.-Butylperoctoat innerhalb 15 Min. zugegeben und dann noch 3 Stunden weiterpolymerisiert. Aus der viskosen Harzlösung wurde unter Vakuum dann der Hauptteil des Lösemittels bis auf eine mit Aluminiumfolie ausgelegte Porzellanschale ausgegossen und im Vakuumschrank bei ca. 80°C 48 Stunden 25

getrocknet. Das resultierende spröde Harz wurde von den Folien abgeklopft und grob zerkleinert.



## 2.2 Herstellung eines UV-Pulverlack-Polyestersers

### 2.2.1 Vorstufe 1



In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler werden eingewogen

661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol)

490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol) 50

Die Mischung wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter in einer Stunde

95,00 g Wasser (5,0 Mol + 5 g) 55

zugegeben. Es wird bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildet sich eine Monocarbonsäure laut Formel.

### 2.2.2 UV-Pulverlack-Polyester mit Strukturen laut Formel 2.2.1

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden eingewogen

240,00 g Dicyclohexanolpropan (1 Mol)

236,00 g Hexandiol 1,6 (2 Mol)

194,00 g Dimethylterephthalat (1 Mol)

0,67 g Zinnacetat 65

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wird in 3 Stunden die Temperatur in 3

# DE 198 35 194 A 1

Std. stufenweise auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.  
Der Kolbeninhalt wird auf 90°C abgekühlt und dann werden dazugegeben

- 5 116,80 g Vorstufe 1 (2 Mol)
- 116,00 g Fumarsäure (1 Mol)
- 4,00 g Dibutylzinndilaurat
- 0,50 g Hydrochinon

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann wird in 6 Std. die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht, dabei wird das entstehende Kondensationswasser abdestilliert.

Es wird ein Harz erhalten mit einer Säurezahl von 17, das beim Abkühlen erstarrt und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergibt.

## 3. Herstellung von UV-Pulverlacken

15

### 3.1 Herstellung eines Polyacrylatharz-UV-Pulverlackes

- 450 T Acrylatharz laut 2.1
- 1,0 T Tinuvin 144 (HALS)
- 20 4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
- 1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel)

werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46-Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM-2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm-Sieb abgesiebt.

25

### 3.2 Herstellung eines Polyester-UV-Pulverlackes

- 450 T Polyester laut 2.2
- 1,0 T Tinuvin 144 (HALS)
- 30 4,5 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
- 1,5 T Benzoin (Entgasungsmittel)
- 13,5 T Irgacure 184 (Fotoinitiator, Ciba)

werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb abgesiebt.

35

## 4. Herstellung von UV-Pulverlackdispersionen (UV-powder slurries)

### 4.1 Herstellung einer Polyacrylat-UV-Pulverlackdispersion

40

- 500,0 T entsalztes Wasser
- 00,8 T Troykyd D 777 (Entschäumer)
- 00,8 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)
- 00,5 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
- 45 25,0 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
- 70,0 T UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid laut 1.1

werden unter einem schnelllaufenden Rührer vermischt, dann werden in Portionen

- 50 250 T des UV-Pulverlackes laut 3.1

ingerührt.

Die erhaltene Dispersion wird dann in einer Laborrührwerkskugelmühle solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 4 µm erreicht ist. Danach wird durch ein 50 µm Filter filtriert.

55

### 4.1 Herstellung einer Polyester-UV-Pulverlackdispersion

- 500 T entsalztes Wasser
- 0,6 T Troykyd D777 (Entschäumer)
- 60 0,6 T Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel)
- 0,2 T Surfinol TMN 6 (Netzmittel)
- 25 T RM8 (Polyurethanverdicker, Rohm & Haas)
- 85 T UV-covernetzbares Polyacrylatschutzkolloid laut 1.2

65 werden unter einem schnelllaufenden Rührer vermischt, dann werden

200 T des UV-Pulverlackes laut 3.2

ingerührt.

Die erhaltene Dispersion wurde dann in einer Laborrührwerkskugelmühle solange gemahlen bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 6 µm erreicht war. Danach wurde durch ein 50 µm Filter filtriert.

## 5. Applikation und Prüfung

5

### 5.1 Herstellung der Basisfolien

Als Basis dienten Folien aus Acrylnitril-Styrol-Acylester (Luran S 797, BASF AG) die mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobile mit einer Walze beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40°C bis 100°C und einer Dauer von 2 Minuten so getrocknet wurde, daß auf den Folien ein klebfreier aber weitgehend unvernetzter Film mit einer Schichtdicke von ca. 50 µm resultierte.

### 5.2 Beschichtung der Basisfolien mit erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

15

Auf die Basisfolien wurden die Pulverlacke mit einem Sieb von Maschenweite 100 µm so aufgestreut, daß Endschichtdicken von ca. 60 µm erhalten werden. Die UV-Pulverlack-Dispersionen wurden mit einer Walze aufgerakelt.

Die punktuelle Verklebung der UV-Lack-Pulver und das Abtrocknen des Wassers und anschließende punktuelle Verkleben der nach dem Abtrocknen des Wassers aus den UV-Pulverlack-Dispersionen resultierenden Pulverbeläge erfolgte durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40°C bis 100°C und einer Dauer von 3 Minuten bei Pulveraufträgen und 7 Minuten bei den UV-Pulverlack-Dispersionen.

Es resultieren klebfreie, weißliche Beläge von versinterten Pulvern die soweit abriebfest und verklebt waren, daß die Folien ohne daß die Beläge abgelöst oder abgerieben werden konnten mit einem Pappträger mit einem Durchmesser von 10 cm aufgerollt werden konnten. Dabei wurden keine makroskopischen Risse in den Belägen beobachtet. Bei Durchmessern der Träger unter 10 cm wurden zunehmend mikroskopisch erkennbare Risse in den Belägen beobachtet.

### 5.3 Aushärtung der Beschichtungen aus erfindungsgemäßen UV-Pulverlacken bzw. UV-Pulverlackdispersionen

Folienstücke laut 5.1 wurden auf eine glatte Glasplatte gelegt wobei sie weitgehend plan auflagen. Die Folien wurden sodann mit einer IR-Lampe aus 30 cm Abstand für 90 Sekunden bestrahlt. Die Oberflächentemperatur der Folie erreicht dabei ca. 120°C und die vorher weißlichen Pulverbeläge zerfließen zu klaren glatt verlaufenen Schmelzen. Unterschiede zwischen Belägen, die vorher makroskopisch erkennbare Risse aufwiesen und solchen ohne diese Risse, waren nach der Schmelze nicht zu erkennen.

Nach dem Schmelzen wurde die IR-Lampe zur Seite geschwenkt und der Verschußschieber einer über den Folien angebrachten eingeschalteten UV-Quecksilberdampfampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 365 nm für 90 Sekunden geöffnet. Die Temperatur der Beläge sank dabei auf ca. 115°C ab. Es resultierten harte, glänzende, kratz feste Beschichtungen die nach 50 Hieben mit einem mit Methylalkylketon angefeuchteten Wattebausch keinen Angriff zeigten.

## Patentansprüche

40

1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens eine strahlenhärtbare Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, aufweisen.
3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion mittels ultravioletter Strahlung, Infrarotstrahlung oder Elektronenstrahlen härtbar sind.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff, vorzugsweise ein thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein freitragender Lackfilm ist.
7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerszusammensetzung aufweist.
8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.
9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
  - die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm aufweist
  - die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist und
  - die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist.
10. Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Trägerschicht oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintert oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine

abziehbare Folie aufgebracht wird.

11. Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet sind.

12. Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgetragen wird und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.

13. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65